

УДК 502.5(204)/502.5(25)

**Т. И. ХАХАНИНА, И. Н. ПЕТУХОВ, Н. Ю. КУЗЬМИЧЕВ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»

**О. В. КОЛЬЦОВА**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет природообустройства»

**ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ НАНОСОДЕРЖАНИЙ РТУТИ В СИСТЕМАХ ГОРОДСКОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ**

*Рассмотрены некоторые вопросы городского водоснабжения, контроля экологической безопасности воды, поступающей в город, качества питьевой воды, контроля ртути в грунтовых, поверхностных или сточных водах. Исследование воды проведено с применением современных физико-химических методов: инверсионной вольтамперометрии, беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии, спектрофотометрии. Разработан метод пробоподготовки воды и других объектов окружающей среды для анализа методом инверсионной вольтамперометрии.*

*Контроль, экологическая безопасность, системы водоснабжения, город Зеленоград, физико-химические методы исследования, природная среда, поток подземных вод.*

*There are considered questions of water supply to the town of Zelenograd, control of the water ecological safety supplied to the town, quality of the potable water. The specifics of the analytical determination of impurity content of mercury and mercury containing compounds associated with multicomponents object of the analysis, the relatively low content of unknown impurities and multivariance of the objectives of the assessment. We have developed the concept and methods of express-control of impurity content of mercury and mercury containing compounds in water and other environmental objects. The method of sample preparation of water and other environmental objects for analysis by the method of the stripping voltammetric.*

*Control, ecological safety, water supply systems, physical and chemical methods of the stripping voltammetric, natural environment, flow of underground water.*

Ртуть – один из наиболее токсичных элементов, представляющих большую опасность для людей и окружающей среды. Большой интерес к проблеме определения ртути вызван ее распространенностью в объектах окружающей среды, наибольшей токсичностью по сравнению с другими металлами, способностью аккумулироваться в живых организмах и миграцией в объектах окружающей среды. Высокая токсичность ртути обуславливает ее низкие значения предельной допустимой концентрации (ПДК), что требует применения чувствительных методов аналитической химии. Постоянный и активный круговорот ртути в объектах окружающей среды обусловлен ее высокой летучестью, устойчивостью соединений ртути в окружающей среде, их растворимостью в атмосферных осадках, способно-

стью к сорбции почвой и взвешенными частицами природных вод [1–5].

Одним из методов, отвечающих требованиям определения ртути на уровне предела обнаружения и диапазона устанавливаемых концентраций, является инверсионная вольтамперометрия (ИВ). Определению ртути методом ИВ посвящено большое число работ [5–8]. Многие публикации работ связаны в основном с разработкой методик количественного определения ртути на различных электродах. Физико-химические закономерности процесса электроосаждения ртути мало изучены, результаты проведенных исследований не дают полного представления о начальных стадиях электрохимического выделения ртути на электроде.

Контроль содержания ртути в объектах окружающей среды осложняется

необходимостью определения низких содержаний, что неизбежно приводит к увеличению вероятности внесения систематической погрешности на этапах обработки и измерения ее аналитического сигнала в связи с недостаточным проявлением на фоне остаточного тока.

В последние годы лидирующее положение при определении экотоксикантов в объектах окружающей среды занимают электрохимические методы анализа. К несомненным преимуществам данных методов относятся: относительная простота применяемого оборудования, низкие величины минимально определяемых содержаний, высокие метрологические характеристики методик, возможность автоматизации измерительного процесса, низкая стоимость аналитического определения [6–8]. В инверсионной вольтамперометрии ртути первостепенное внимание уделяется выбору материала электрода, способам регенерации и модифицирования его поверхности, определению области потенциалов поляризации, величины инверсионно-вольтамперометрического сигнала и возможности достижения требуемых свойств.

Требования, предъявляемые к электродным материалам в инверсионной вольтамперометрии ртути, достаточно высокие: электрохимическая инертность в широкой области потенциалов, высокие значения перенапряжения выделения кислорода и водорода, низкие значения остаточного тока и омического сопротивления, возможность простой регенерации поверхности.

Развитие инверсионной вольтамперометрии ртути связано, в частности, с использованием электродов на основе углеродных материалов: импрегнированных графитовых, стекло-углеродных и пастовых электродов. Применение электродов на основе углерода обусловлено высокой химической и электрохимической устойчивостью углерода в различных агрессивных средах, сравнительно высоким перенапряжением водорода и кислорода (широкой областью рабочих потенциалов), а также простотой механического обновления электродной поверхности путем снятия верхних слоев [8]. Основные усилия исследователей направлены на увеличение селективности, чувствительности и ускорение инверсионной вольтамперо-

метрии ртути. Возникла необходимость в надежных, компактных, чувствительных сенсорах для контроля экотоксикантов в воде, воздухе, биологических объектах. Один из путей решения данной задачи – использование химически модифицированных электродов (ХМЭ).

При модифицировании на поверхность электрода наносят неорганические соединения или полимерные пленки, которые существенным образом изменяют их способность к электрохимическому отклику в результате появления новых свойств. Модифицирование поверхности электрода может быть достигнуто различными способами, но все они должны обеспечивать прочную связь электрохимически активного соединения с поверхностью и осуществление электрохимических процессов с большой скоростью, создавать высокую концентрацию активных центров на поверхности электрода для получения больших величин тока.

Модифицированные стеклоуглеродные электроды демонстрируют лучшую чувствительность, чем пастовые [7–8]. Последние требуют более длительного времени накопления ртути из раствора при определении ее микроколичеств в объектах окружающей среды. Однако описываемые электроды не находят широкого применения ввиду их высокой стоимости. Определению мешают ионы меди и сульфат-ионы. Сопоставимые результаты получены при использовании стеклоуглеродных электродов, модифицированных различными аминокислотами и органическими соединениями [7–8].

Использование электродов, модифицированных различными органическими и неорганическими соединениями, является перспективным направлением в количественном анализе. В обзорах [6–7] описано развитие инверсионной вольтамперометрии для определения ртути на химически модифицированных электродах. Рассмотрены различные методики обновления и модифицирования поверхности электродов. Предложен способ модифицирования поверхности комплексами золота с органическими реагентами предварительно до анализа и при определении *in situ*.

Для определения ртути в различных водах используются золото-графитовые электроды, полученные как в режиме

*in situ*, так и с предварительно нанесенной пленкой золота [8]. При решении задач мониторинга объектов окружающей среды в режиме он-лайн вольтамперометрии с химически модифицированными электродами отводится заметное место. В ряде случаев разработки химически модифицированных электродов направлены на их использование в качестве датчиков в проточном анализе.

Однако технология изготовления многих из перечисленных электродов сложна – для воспроизводимой работы необходима стадия регенерации их поверхности, как правило, перед каждым анализом. Поэтому разработка новых экспрессных, простых и надежных методик определения ртути в объектах окружающей среды, несмотря на большое число работ в этой области, остается актуальной.

Формы существования ртути в природных водах различны и зависят от рН и содержания органических веществ. В присутствии органических комплексообразователей доминирующее положение занимают комплексы Hg(II) с органическими веществами [5]. Поэтому определению ртути в водах должна предшествовать стадия подготовки проб, обеспечивающая перевод ртути в электрохимически активное состояние и исключающая потери ртути.

Известным способом подготовки проб является применение ультрафиолетового облучения для разложения органической матрицы. Основные достижения в этой области систематизированы в монографии [7], где описаны различные окислители для интенсификации процесса разложения органических соединений. Известно применение электрохимического способа подготовки проб [6–8]. Обработка проб проводится переменным током в анодной камере проточного мембранного электролизера, время пробоподготовки и анализа составляет 30 мин.

Озон имеет сильную окислительную способность. Озон инициирует цепную реакцию окисления в широком диапазоне температур и концентраций с образованием перекисных и оксирадикалов, обладающих высокой реакционной способностью. Продукты, полученные при действии озона на органические вещества, сходны с продуктами, образующимися

при фотохимическом или радиационном окислении [5–6]. Озонирование пробы не требует применения дополнительных реагентов, существенно сокращает время подготовки пробы и уменьшает потери ртути, что особенно важно из-за малых значений ПДК ртути в воде. Для большинства описанных методов подготовки проб необходимы значительные затраты времени и дополнительные реагенты для интенсификации пробоподготовки, многие не исключают потерь ртути. Подготовка проб требует сложного оборудования и отличается высокой стоимостью. Поэтому разработка новых экспрессных и доступных методов подготовки проб при определении ртути – актуальная задача.

В настоящей работе все исследования проводились на компьютеризованном вольтамперометрическом анализаторе МВА-РК (оптимизированном для целей инверсионно-вольтамперометрического контроля неорганических загрязнений в реагентах рекуперации) [1–3]. Анализатор МВА-РК позволяет не только регистрировать вольтамперограммы одновременно в трех ячейках, но и формировать подложку электрода из требуемого материала электролизом при заданном токе. В работе использовали кварцевые стаканчики объемом 20 см<sup>3</sup>, которые перед началом работы проверяли на чистоту.

При регистрации вольтамперных кривых применяли трехэлектродную схему. Вольтамперные кривые получали в режиме линейного изменения потенциала со скоростью 40 мВ/с в диапазоне от 0 до 0,8 В. Вольтамперограммы регистрировали и обрабатывали на персональном компьютере. Экспериментальные кривые представляли собой последовательность значений тока, взятых через каждые 2 мВ по оси потенциалов.

Количество золота на электроде регулировалось временем электролиза от 30 до 120 с. Электроосаждение золота на электрод проводилось из раствора [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 1000 мг/дм<sup>3</sup>.

Электрохимическая очистка поверхности рабочего электрода осуществлялась в течение минуты при потенциале +0,7 В. Рабочая поверхность электрода обновлялась срезанием тонкого слоя (0,3...0,5 мм).

В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (в 1М KCl), вспомогательный электрод

– стеклоуглеродный. Определение ртути проводили без удаления кислорода. Перемешивание раствора в ячейке осуществлялось путем вибрации индикаторного электрода.

Источником озона послужила бытовая озонирующая установка производства ТОО «Озонид» (расход – 0,36 л/мин, концентрация озона – 1,65 г/м<sup>3</sup>).

Для пробоподготовки в качестве экстрагентов применяли смесь азотной и серной кислот. Использовали окислители: концентрированную азотную кислоту, 5%-ю K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и 30%-ю H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Все используемые реактивы были марки ос.ч. и не подвергались дополнительной очистке.

Растворы Hg(II) (100 мг/дм<sup>3</sup>, 10 мг/дм<sup>3</sup>, 1 мг/дм<sup>3</sup>, 0,1 мг/дм<sup>3</sup>), Au(III) (1000 и 200 мг/дм<sup>3</sup>) готовили разбавлением из государственных стандартных образцов с подкислением азотной кислотой.

Растворы меньших концентраций всех металлов готовили последовательным разбавлением исходных растворов. Подготовку рабочих растворов осуществляли перед измерением в день проведе-

ния анализа.

*Методика определения ртути(II) в водах.* В чистые кварцевые стаканчики вносят 10 см<sup>3</sup> анализируемой воды, пропускают озон в течение 1–2 мин, затем добавляют 0,05 см<sup>3</sup> 7М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,02 см<sup>3</sup> 1М KCl. Проводят накопление ртути из раствора при потенциале  $E_{эл} = -0,6$  В и времени накопления  $t_{эл} = 100-120$  с при перемешивании раствора.

Регистрацию вольтамперограмм проводят от 0,3 до 0,7 В (или от 0 В для регистрации пика меди). Если вольтамперограмма ртути искажена присутствующими в пробе ионами Fe(III), то в пробу добавляют 0,1 см<sup>3</sup> 1М NH<sub>4</sub>F. Содержание ртути оценивают методом добавок с использованием рабочего раствора 0,1 мг/дм<sup>3</sup> Hg(II).

Правильность методики определения ртути подтверждена методом «введено – найдено».

Результаты анализа проб природных вод по данной методике представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Анализ проб природных вод**

Проба	Найдено в пробе, мкг/дм <sup>3</sup>	$\sigma(\Delta)$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Введенная добавка, мкг/дм <sup>3</sup>	Найдено в пробе с добавкой, мкг/дм <sup>3</sup>	$\Delta_c$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$\pm\Delta$ , мкг/дм <sup>3</sup>
1	0,049	0,006	0,050	0,104	0,005	0,012
2	0,119	0,013	0,100	0,209	0,010	0,024
3	0,337	0,033	0,300	0,663	0,031	0,072
4	0,580	0,038	0,400	0,938	0,045	0,097

Результаты определения Hg(II) в пробах воды при условиях:  $E_{эл} = -0,6$  В;  $t_{эл} =$

120 с;  $n = 9$ ;  $p = 0,95$ ; ПДК<sub>(Hg)</sub> = 0,5 мкг/дм<sup>3</sup> приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Определение Hg(II)**

Образец воды	Найдено ( $x \pm \Delta x$ ), мкг/дм <sup>3</sup>	Sr
Очищенная питьевая вода «AquaMinerale»	0,055 ± 0,003	0,125
Очищенная питьевая вода «BonAqua»	0,187 ± 0,004	0,034
Вода реки Сходни	0,389 ± 0,003	0,014
Вода реки Клязьмы	0,389 ± 0,003	0,014
Подземная вода «Андреевка», скважина №1	0,183 ± 0,004	0,034
Подземная вода «Андреевка», скважина №2	0,072 ± 0,004	0,104
Подземная вода «Андреевка», скважина №3	0,086 ± 0,004	0,079

*Подготовка проб при определении ртути в почвах.* Любые исследования почв связаны с анализом их состава, поэтому разработка и совершенствование способов подготовки проб почв актуальны. Метод ИВ часто используется в анализе природных объектов, однако предъявляет достаточно жесткие требования к качеству подготовки пробы.

Органические вещества – фульво- и гуминовые кислоты, лигнин, гиматомела-

ниновые и аминокислоты – могут реагировать с катионами металлов как комплексообразующие лиганды, связывая их в электроинертные комплексы в рабочей области потенциалов [7–8]. Поэтому одним из условий получения достоверных данных является подготовка проб, обеспечивающая разрушение органической составляющей без потерь определяемых элементов и перевод определяемых металлов в ионную форму.

В работе [8] рассмотрены основные вопросы хранения проб, разделения и экстракции определяемого компонента из пробы, приведен обзор используемых методик подготовки проб почв.

Традиционным способом разложения проб почв для последующего определения ртути является минерализация мокрым способом, т. е. нагревание с концентрированными неорганическими кислотами, иногда в присутствии катализатора и окислителя ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [5]. Известно много различных разлагающих смесей [6], однако до сих пор нет универсальной смеси, разлагающей все пробы без потерь ртути. Подготовка проб минерализацией увеличивает длительность и трудоемкость аналитического цикла и не позволяет использовать в полной мере достоинства метода инверсионной вольтамперометрии. Поэтому поиску способов интенсификации подготовки проб уделяется значительное внимание. Основными направлениями интенсификации процессов, протекающих при подготовке проб, являются: использование высокоагрессивных сред, работа при повышенных температурах и давлении, использование магнитного и электромагнитных полей, воздействие ультразвуком.

В настоящее время предложены новые способы подготовки проб почв, являющиеся комбинацией традиционной мокрой минерализации с воздействием ультразвука или электромагнитных полей. Следует отметить, что применение подобных способов требует тщательного подбора и контроля выбранных параметров, так как механизмы воздействия электромагнитных полей на физико-химические процессы, протекающие при пробоподготовке, до конца не изучены.

Большинство описанных методов подготовки проб требует значительных затрат времени, дополнительных реактивов для интенсификации пробоподготовки, не исключают и потерь ртути. Способы подготовки проб нуждаются в сложном оборудовании и отличаются высокой стоимостью. Поэтому разработка новых экспрессных и доступных методов подготовки проб при определении ртути – задача, требующая активного поиска решения.

*Методика определения ртути в почвах.* Для определения ртути в почвах отбирают аликвоту почвенной вытяжки объемом 2 см<sup>3</sup>, проводят минерализацию с

персульфатом калия или озонируют пробу в течение 1-2 мин, доводят объем до 10 см, добавляют 0,05 см<sup>3</sup> 7М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,02 см<sup>3</sup> 1М  $\text{KCl}$  и далее проводят анализ определения ртути в водах аналогично описанной выше методике.

#### Выводы

Разработанная методика определения ртути на углеродном электроде, модифицированном золотом, позволяет определять концентрации ртути в объектах окружающей среды (почвах, природных водах) в интервале концентраций 0,02... 50 мкг/дм<sup>3</sup>. Электрохимически неактивные примеси разрушаются в процессе озонирования проб, благодаря чему потери ртути уменьшаются, а время проведения анализа природных вод сокращается до 15 мин.

1. Химия окружающей среды: учебное пособие; под ред. Т. И. Хаханиной. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшее образование, 2013. – 215 с.

2. Аналитическая химия: учебное пособие; под ред. Т. И. Хаханиной, Н. Г. Никитиной. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшее образование, 2012. – 278 с.

3. Хаханина Т. И., Борисов А. Г., Никитина Н. Г., Хаханян С. Ю. Физико-химические методы анализа: монография. – М.: МИЭТ, 2010. – 200 с.

4. О санитарно-эпидемиологической обстановке в Российской Федерации в 2009–2011 годах: государственный доклад. – М.: Минздрав России, 2009. – 185 с.

5. Фомин Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: энциклопедический справочник. – М.: Протектор, 2000. – 848 с.

6. Хустенко Л. А., Ларина Л. Н., Назаров Б. Ф. Экспресс-определение ртути в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии // Аналитическая химия. – 2003. – Т. 58. – № 3. – 297–302 с.

7. Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р. Основы современного электрохимического анализа: монография. – М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.

8. Ермаков С. С., Боржицкая А. В., Москвин Л. Н. Влияние процесса электрохимического полирования поверхности золотого электрода на чувствительность инверсионно-вольтамперометрического определения ртути // Аналитическая химия. – 2001. – Т. 56. – №6. – 610–613 с.

Материал поступил в редакцию 27.12.12.

*Хаханина Татьяна Ивановна, доктор технических наук, профессор кафедры «Общая химия и экология»*

*Тел. 8-915-422-62-57*

*Петухов Иван Николаевич, ст. преподаватель*

*Тел. 8-905-575-05-54*

*Кузьмичев Николай Юрьевич, ст. преподаватель*

*Тел. 8-903-618-91-54*

*Кольцова Ольга Владимировна, кандидат технических наук, доцент*

*Тел. 8-963-603-94-06*

УДК 502/504:631.62

**Е. С. КОЖАНОВ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет природообустройства»

## **РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО РЕЖИМА ОСУШАЕМЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОЙМЕННЫХ ПОЧВ РЕКИ ДУБНЫ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ С ПОМОЩЬЮ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ГРЕБНЕЙ**

*Рассмотрена практическая возможность улучшения теплового режима верхнего слоя холодных пойменных почв (40 см) за счет создания гребнеориентированной поверхности (на примере выращивания кормовой свеклы).*

*Тепловые условия, пойменные почвы, экспозиция и крутизна склона гребня, термический эффект, разность и сумма температур почвы.*

*There is considered a practical possibility of improving a thermal regime of the upper layer of cold floodplain soils (40 cm) due to creation of the ridge oriented surface (by the example of growing fodder beet).*

*Thermal conditions, floodplain soils, exposition and steepness of ridge slope, thermal effect, difference and sum of soil temperatures.*

Изменять тепловые условия роста культурных растений в открытом грунте достаточно сложно. Это связано с тем, что возможности человека изменять приток солнечной энергии к земной поверхности ограничены. Активные способы обогрева почвы позволяют обеспечить дополнительный, термический эффект порядка 10...20 °С даже при неблагоприятных погодных условиях. Экономически это оправдано в случае близкого расположения мощного источника тепла промышленного или энергетического предприятия, например в виде циркулирующих теплообменных вод, охлаждающих конденсаторы турбин. Поэтому полностью управлять тепловым режимом пойменных почв, т. е. «вести» его по оптимальному для растений температурному диапазону, не имея доступных искусственных источников тепла,

мы пока не можем. Однако некоторым тепловым потенциалом, позволяющим смещать температуру почвы в ту или иную сторону, аграрии располагают. Это особенно важно при комплексном регулировании условий роста сельскохозяйственных культур, когда недостаточная теплообеспеченность становится лимитирующим фактором развития. Наиболее доступными в производстве остаются пассивные способы воздействия, зависящие от климатических, морфологических, гидрологических, экспозиционных, биологических, почвенных и других условий. К ним относятся: гидромелиоративные (орошение, осушение), агротехнические (рыхление, уплотнение, профилирование), мульчирование (нанесение на поверхность почвы различных материалов), агрономические (преобразование микроклиматических условий